

文章编号: 1000-8241(2014)11-1152-07

外加电位对 X80 管线钢近中性 pH 土壤应力腐蚀开裂行为的影响

赵新伟¹ 张广利¹ 张良¹ 罗金恒¹ 于美²

1. 中国石油集团石油管工程技术研究院 CNPC 石油管工程重点实验室, 陕西西安 710077;

2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

摘要: 在模拟近中性 pH 土壤腐蚀环境的 NS_4 溶液中, 采用慢应变速率拉伸 (SSRT) 试验、电化学极化和 SEM 观察, 研究了外加阴极极化电位对 X80 管线钢近中性 pH 土壤应力腐蚀开裂 (SCC) 行为的影响。结果表明: X80 管线钢在近中性 pH 土壤环境中 SCC 敏感性较高, 开裂模式为穿晶 SCC; SCC 机制随外加阴极极化电位不同而改变, 外加阴极极化电位高于 -900 mV 时, SCC 受阳极溶解和氢脆混合控制, 外加阴极极化电位低于 -900 mV 时, SCC 为氢脆控制; 随着外加电位负向增加, 慢拉伸试样的断面收缩率、延伸率和断裂时间降低, SCC 敏感性增加, 在实际管道阴极保护工程中要避免过保护。(图 8, 表 3, 参 13)

关键词: X80 管线钢; 近中性土壤环境; 应力腐蚀开裂 (SCC); 外加电位

中图分类号: TG172.4

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2014.11.002

Influence of applied potential on stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in near-neutral pH soil environments

ZHAO Xinwei¹, ZHANG Guangli¹, ZHANG Liang¹, LUO Jinheng¹, YU Mei²

1. CNPC Key Laboratory for PetroChina Tubular Goods Engineering, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an, Shaanxi, 710077; 2. College of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing, 100191

Abstract: Using slow strain rate tension (SSRT) experiment, electrochemical polarization and SEM observation, the influence of applied cathodic polarization potential on stress corrosion cracking (SCC) behavior of X80 pipeline steel is analyzed in a simulated near-neutral pH soil environment of NS_4 solution. The results show that the SCC sensitivity of X80 pipeline steel is higher in near-neutral pH soil environments, and the cracking model is transgranular SCC. SCC mechanism changes with different applied cathodic polarization potential - when the applied cathodic polarization potential is higher than -900 mV , SCC is controlled jointly by anodic dissolution and hydrogen embrittlement, and when the applied cathodic polarization potential is under -900 mV , SCC is controlled by hydrogen embrittlement. With the increase of negative applied potential, section shrinkage, elongation, and fracture time of slow tension specimen are reduced, and the SCC sensitivity increases, so it is necessary to avoid over-protection in actual pipeline cathodic protection. (8 Figures, 3 Tables, 13 References)

Key words: X80 pipeline steel, near-neutrality pH soil environments, stress corrosion cracking (SCC), applied potential

土壤应力腐蚀开裂 (Stress Corrosion Cracking, SCC) 是威胁油气管道安全的主要危险因素之一。20 世纪 60 年代, 美国南部的天然气管道发生上百起 SCC 事故^[1-2], 此后国际上开始重视管道 SCC 的研究。管道 SCC 可分为高 pH SCC 和近中性 pH SCC 两种, 高 pH SCC 发生在浓度较高的碳酸盐/碳酸氢盐溶液中, pH 值范围为 $8.0\sim 12.5$, 近中性 pH SCC 发生在浓度较

低的碳酸氢根溶液中, pH 值范围为 $5.5\sim 8.5$ 。20 世纪 80 年代加拿大首次发现近中性 pH SCC 后^[3], 国际上针对管线钢近中性 pH SCC 开展了许多研究工作, 主要集中在 X70 及以下钢级管线钢的近中性 pH SCC 机理及规律^[4-9], 对 X80 以上的高钢级管线钢的近中性 pH SCC 尽管也开展了一些研究工作^[10-12], 但对其机理尚未形成一致和系统的认识。

我国西气东输二线和三线主干线全部采用了 X80 钢管,而且沿线存在近中性 pH 土壤环境,以西气东输二线为例,沿线为近中性土壤环境的管长逾 1 800 km,占主干线长度的 37%,存在近中性 pH SCC 风险。此外,研究发现,管线钢强度越高,近中性 pH SCC 的敏感性越高^[13],因此,必须重视对 X80 及以上钢级管线钢的近中性 pH SCC 的研究。为此,在模拟近中性土壤的 NS₄ 溶液中,采用慢应变速率拉伸(SSRT)、电化学极化和 SEM 断口形貌观察等试验方法,研究了外加阴极极化电位对 X80 管线钢近中性 pH 土壤应力腐蚀开裂行为的影响规律和机理,以期对 X80 管道的近中性 pH 土壤应力腐蚀开裂控制提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验材料取自 API X80 管线钢直缝埋弧焊管 (LSAW),钢管(表 1)外径均为 1 219 mm,壁厚均为 22 mm。采用圆棒试样测得 X80 焊管母材屈服强度为 669 MPa,抗拉强度为 731 MPa,延伸率为 42%。

表 1 试验用 X80 焊管化学成分的质量分数 %

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.061	0.24	1.87	0.006 4	0.001 3	0.19
Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
0.048	0.28	0.033	0.044	0.011	0.26

试验溶液采用模拟土壤介质的 NS₄ 溶液(表 2)。试验溶液用分析纯试剂和去离子水配置。试验过程中,向试验溶液通入 5% CO₂+95% N₂ 混合气体除氧,使溶液的 pH 值处于近中性。试验温度为室温。

表 2 试验溶液组分含量 mg/L

NaHCO ₃	KCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O
483	122	181	131

1.2 试验方法

慢拉伸试验(SSRT)依据 GB/T 15970.7-2000《慢应变速率试验》,在慢拉伸试验机上进行,拉伸应变速率设定为 10⁻⁶ m/s。采用板状拉伸试样,试样标距段尺寸为 40 mm×6 mm×2.5 mm(图 1,工作段部分表面粗糙度 R_a=0.8 μm)。在试验中,采用 PAR263a 恒电位仪作为极化电位电源,极化装置采用传统三电极体系,大面积的铂电极作为对电极,饱和 KCl 甘汞电极(KCl Saturated Calomel Electrode, SCE)作为参比

电极,测试试样作为工作电极。试验外加阴极电位为 OCP(开路电位)、-700 mV、-800 mV、-850 mV、-900 mV 和 -1 000 mV。采用 TESCAN-VEGA II 型扫描电子显微镜观察慢拉伸试验断口形貌。

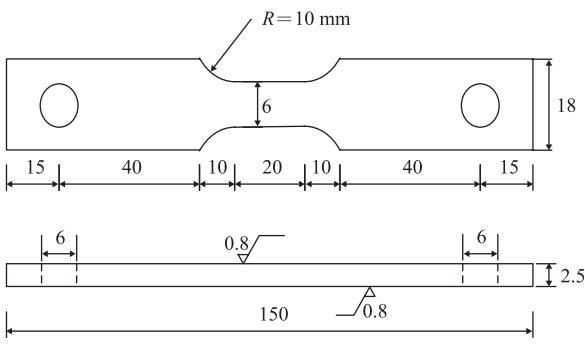
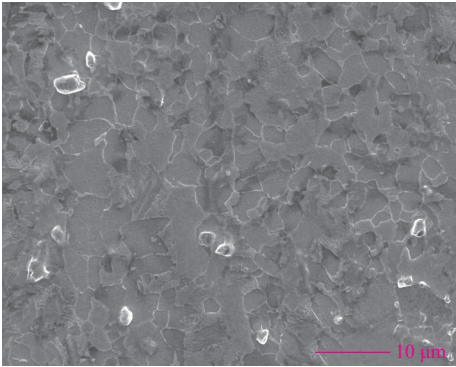


图 1 SSRT 试样尺寸示意图(mm)

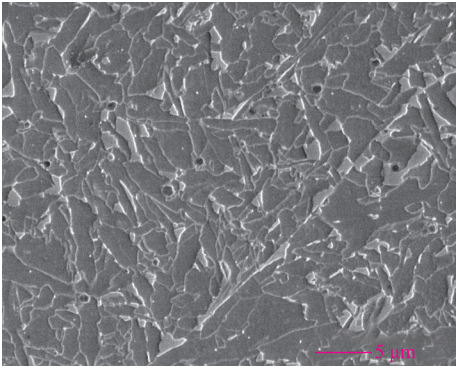
2 试验结果与讨论

2.1 试验管材的显微组织

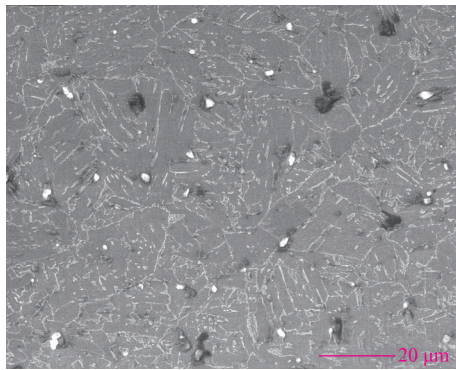
母材显微组织为铁素体,另含有较粗大的析出相(图 2a);焊缝显微组织主要为铁素体、贝氏体和较粗大的碳化物(图 2b);熔合区的晶粒较大,主要为铁素体和珠光体,在边界处含有大量的析出相(图 2c);热影响区的晶粒较细密,主要含有铁素体和碳化物(图 2d)。



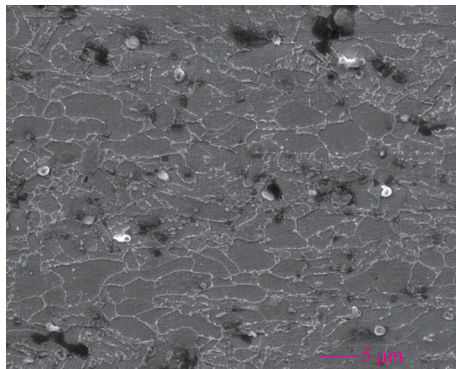
(a) 母材



(b) 焊缝



(c) 熔合区



(d) 热影响区

图 2 X80 直缝埋弧焊管显微组织图像

2.2 X80 母材和焊缝极化曲线

依 X80 焊管母材和焊接接头分别在 0.5 mV/s 和 50 mV/s 两种扫描速度下的动电位极化曲线(图 3, 其中 LBB 代表 X80 直缝焊管母材, LBW 代表直缝焊管焊接接头)可知, 在 0.5 mV/s 的慢速扫描条件下, 母材和焊接接头的极化曲线相似, 母材自腐蚀电位为 -710 mV , 焊缝自腐蚀电位为 -715 mV , 在阳极区均未出现活化—钝化区, 极化曲线具有典型的阳极溶解特征。在 50 mV/s 的快速扫描条件下, 母材和焊缝极化曲线的阳极区均出现了钝化区, 母材和焊缝自腐蚀电位分别为 -950 mV 和 -960 mV 。

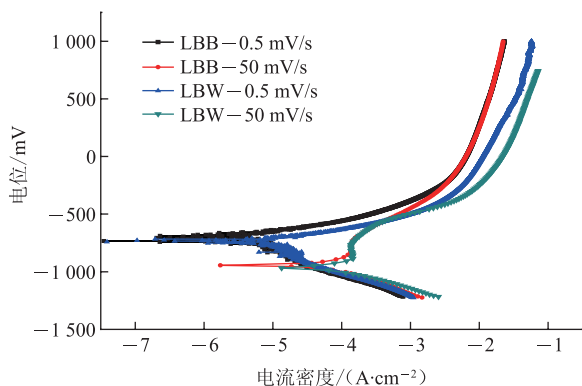
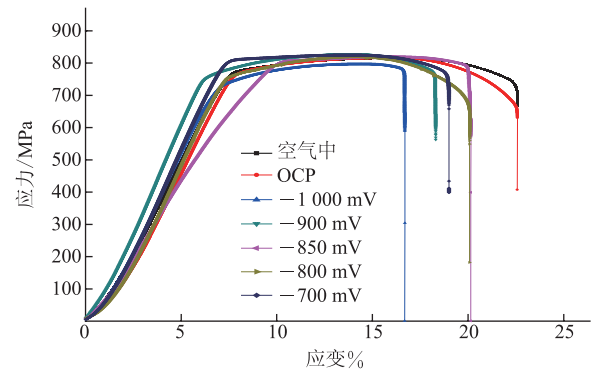


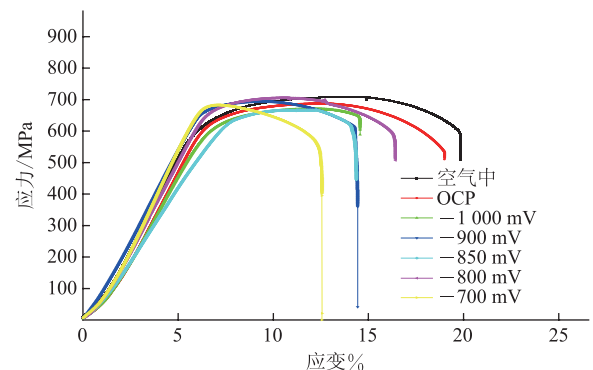
图 3 X80 母材和焊接接头极化曲线

2.3 SSRT 试验

对于 X80 直缝焊管母材试样(图 4a), 空气中拉伸和在开路电位下拉伸的断裂前应变量最大, 从 -800 mV 到 $-1\,000\text{ mV}$, 阴极极化电位越负, 断裂前应变越小, $-1\,000\text{ mV}$ 阴极极化电位下的断裂应变最小, -700 mV 阴极极化电位下的断裂应变介于 -850 mV 和 -900 mV 的断裂应变之间。对于 X80 焊接接头试样(图 4b), 空气中拉伸的断裂前应变量最大, -700 mV 极化电位下的断裂应变最小, 从 OCP 到 $-1\,000\text{ mV}$, 阴极极化电位越负, 断裂前应变越小。



(a) X80 直缝焊管母材



(b) X80 直缝焊管焊接接头

图 4 X80 母材和焊接接头试样在不同外加电位下的 SSRT 曲线

对不同极化电位下 X80 母材和焊接接头试样断面收缩率、延伸率、断裂时间和断裂强度等拉伸性能进行统计(表 3), 相对于 X80 母材和焊接接头试样在空气中拉伸, 不同外加电位下在 NS_4 溶液中的断裂强度下降幅度不大, 外加阴极电位对断裂时间 t 有一定影响, 对断面收缩率 ψ 和延伸率 δ 的影响最为显著。无论是 X80 母材试样还是焊接接头试样, 相对于空拉, 开路电位下的断面收缩率和延伸率下降幅度最小, 外加阴极极化电位低于 -800 mV 后, 随着外加阴极极化电位降低, 断面收缩率和延伸率明显降低, 当外加阴极极化电位达到 $-1\,000\text{ mV}$ 时, 母材试样的断面

收缩率和延伸率由空拉的 51.2%和 17.9%降至 16.3%和 12.2%,分别下降了 68%和 32%,焊接接头试样的断面收缩率和延伸率由空拉的 60.9%和 19.6%降至 20.3%和 6.1%,分别下降了 67%和 68%。同样的外

加阴极极化电位下,焊接接头试样与母材试样相比,延伸率降低幅度更大。另外, -700 mV 与开路电位相比,母材和焊接接头试样的断面收缩率、延伸率和断裂时间都明显降低。

表 3 不同阴极极化电位下 X80 母材和焊接接头拉伸性能统计结果

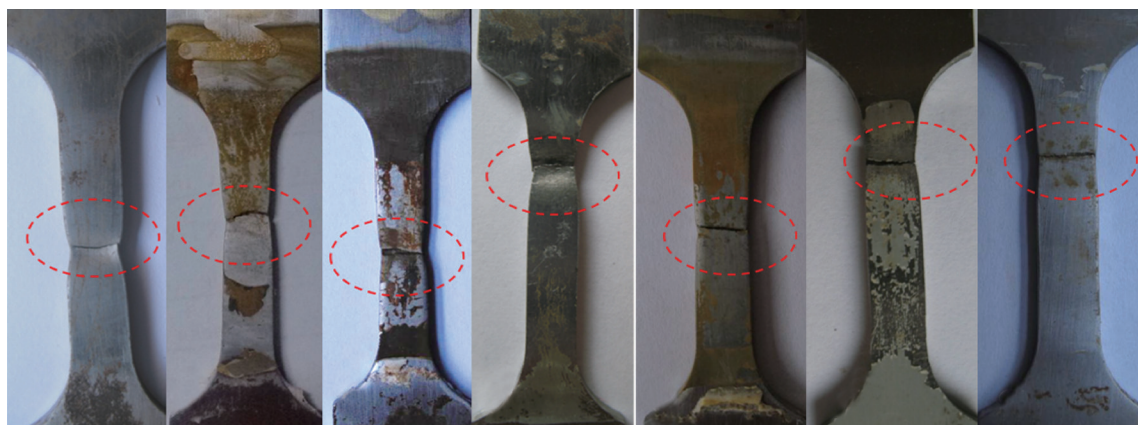
试样	试验介质	外加电位 E/mV	断面收缩率 $\psi\%$	延伸率 $\delta\%$	断裂时间 t/h	断裂强度 σ_b/MPa
母材	空气	0	51.2	17.9	62.95	818
		OCP	34.6	16.5	62.84	815
		-700	37.4	15.3	53.27	825
	NS ₄ 溶液	-800	25.2	16.8	55.88	819
		-850	21.4	14.5	56.10	806
		-900	16.8	13.0	45.73	818
		-1 000	16.3	12.2	46.52	799
焊接接头	空气	0	60.9	19.6	55.99	687
		OCP	55.7	15.4	52.90	671
		-700	39.3	10.7	35.04	683
	NS ₄ 溶液	-800	41.1	12.4	45.75	686
		-850	37.9	10.1	40.00	660
		-900	38.7	8.5	37.07	685
		-1 000	20.3	6.1	40.63	671

2.4 拉伸试样断口形貌观察

观察不同外加阴极极化电位下 X80 母材和焊接接头试样拉伸断裂后的宏观形貌(图 5、图 6,其中焊接接头试样均断裂在母材且接近焊缝热影响区位置),两种试样断裂后的宏观形貌具有以下共同特征:开路电位和 -800 mV 极化电位下试样有较大的颈缩,颈缩程度与空拉试样接近, -850 mV 到 -1 000 mV,阴极极化电位越负,颈缩程度越低, -1 000 mV 颈缩程度最小; -700 mV 极化后,试样表面有明显的腐蚀锈迹,从 -800 mV 到 -1 000 mV 极化后,试样表面基本观察不到腐蚀痕迹。焊接接头试样在 -800 mV 到

-1 000 mV 阴极极化后,试样表面附着一层较厚的白色物质,为溶液中的碳酸盐或碳酸氢盐的沉积物。

依不同阴极极化电位下 X80 管线钢母材和焊接接头慢拉伸试样断口 SEM 照片(图 7、图 8)可见, X80 母材和焊接接头试样断口微观形貌具有以下共同特征: -1 000 mV 极化电位下, X80 母材试样断口以解理或准解理断口形貌为主; -850 mV 极化电位下,断口有韧窝,同时局部有解理小台阶,为韧脆混合断口形貌; -700 mV 和 OCP 电位下,断口有大量韧窝,以韧性断口为主。依裂纹扩展方向可以判断 X80 母材和焊接接头试样在 NS₄ 溶液中的断裂为穿晶断裂。



(a)空气 (b)OCP (c)-700 mV (d)-800 mV (e)-850 mV (f)-900 mV (g)-1 000 mV

图 5 X80 母材试样断裂后的宏观形貌

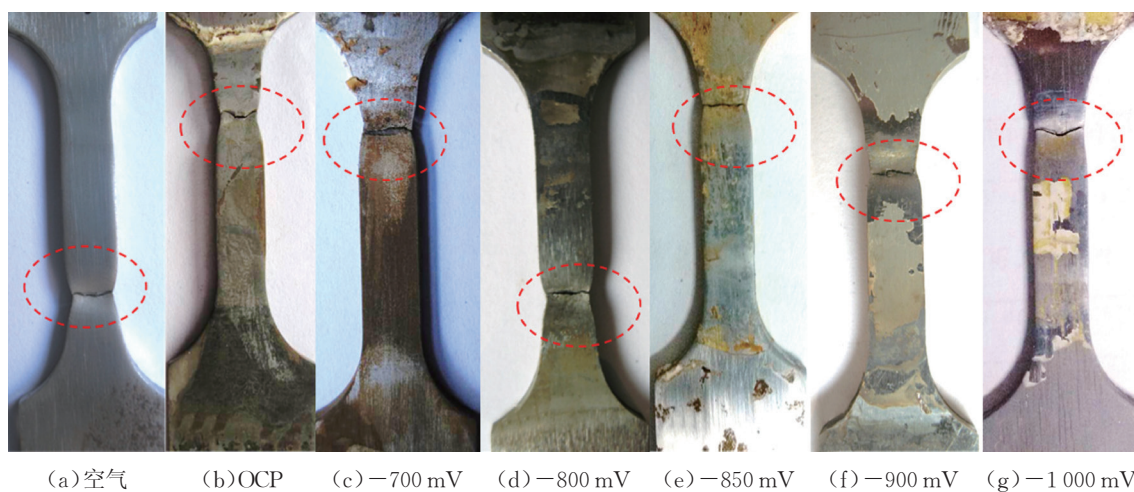


图 6 X80 焊接接头试样断裂后的宏观形貌

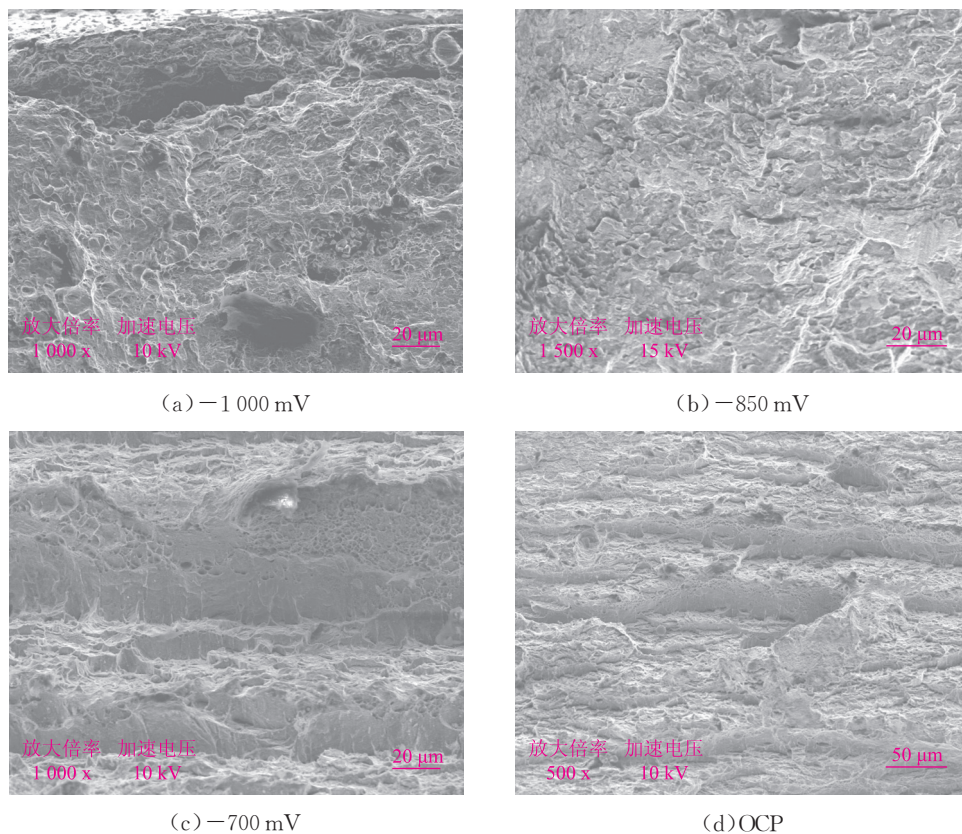
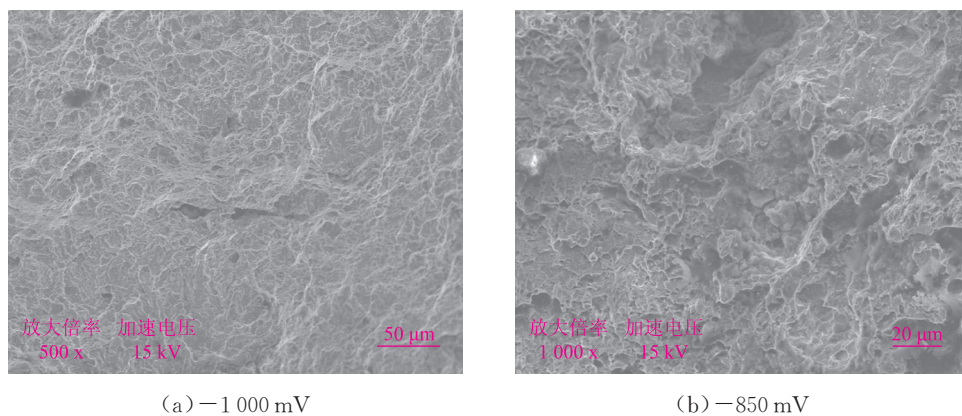


图 7 X80 母材试样拉伸断口 SEM 照片



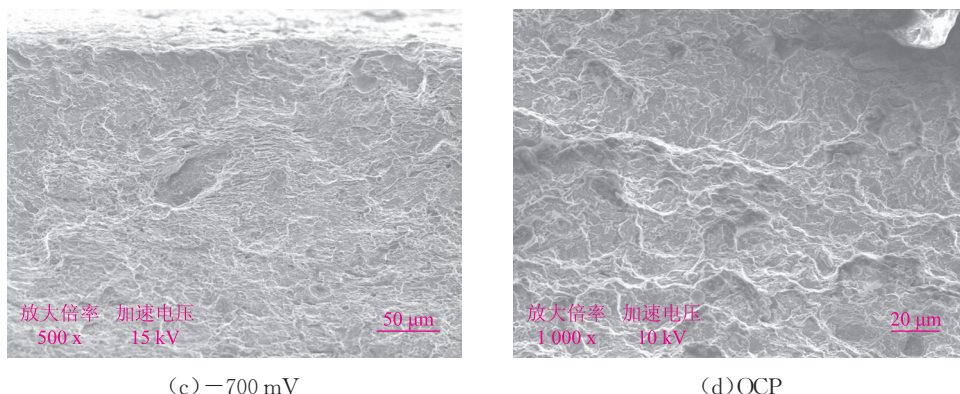


图 8 X80 焊接接头试样拉伸断口 SEM 照片

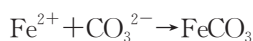
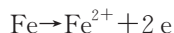
2.5 讨论

依极化曲线(图 3)可见, X80 管线钢及焊接接头在通入 5% CO₂ 和 95% N₂ 的 NS₄ 溶液中, 在慢速扫描极化条件下呈现典型的活性溶解, 没有活化-钝化现象, 结果与文献 [12] 的研究结果一致, 但在快速扫描极化条件下, 阳极区出现活化-钝化区, 具有典型的阳极溶解特征。快速极化扫描反映裂纹尖端的电化学反应, 慢速扫描反映非裂纹尖端的金属电化学反应^[11], 说明 X80 管线钢及焊接接头在 NS₄ 溶液中, 阴极表现为活化溶解控制特征, 阳极表现为阳极溶解控制特征, 这与文献 [11] 报道的 X80 管线钢在模拟酸性土壤介质的电化学反应行为(X80 管线钢在模拟酸性土壤介质中, 快速扫描条件下极化曲线的阳极区未出现活化-钝化区)明显不同。此外, 与母材相比, 焊接接头试样的电化学反应极化曲线右移, 腐蚀电流密度增大, SCC 敏感性增加, 这与 SSRT 试验结果一致(表 3), 在同样的外加阴极极化电位下, 焊接接头试样与母材试样相比, 延伸率降低幅度更大, 焊接接头的组织不均匀性导致了其 SCC 敏感性高于母材。

X80 管线钢在 NS₄ 溶液中存在下列反应^[8]:



阳极反应:



阴极反应:



在阴极电位区, 外加电位阴极极化, 阴极反应速率大于阳极反应速率, 则局部金属溶解受到限制, 金属腐蚀得到抑制, 实际工程外加电位阴极保护就是基于这一原理。然而, 由于阴极反应产生的氢不断扩散进入

钢中, 并在钢中缺陷部位(氢陷阱)聚集, 当氢浓度达到某临界值时, 氢致开裂将主导开裂过程。随着阴极极化电位负移, 阴极极化程度严重, 进入钢中的氢增多, 氢致开裂倾向增大, 氢的控制作用增强, SCC 敏感性增加。当外加阴极极化电位低于 -900 mV 时, 近中性 pH SCC 以氢脆控制机制为主, 微观断口表现为解理或准解理脆性断口特征(图 7a、图 8a); 当外加阴极极化电位高于 -900 mV 时, 阳极溶解和氢脆联合控制机制, 微观断口形貌表现为韧-脆混合断口特征(图 7b、图 8b)。

以上试验结果表明, 阴极保护电位对近中性土壤应力腐蚀开裂有显著影响, 阴极保护电位越负, 阴极析氢越剧烈, 氢脆倾向明显, 应力腐蚀开裂敏感性增加, 尤其是过保护会增加应力腐蚀开裂风险。实际工程中需要严格控制阴极保护电位。

3 结论

(1) X80 管线钢在近中性土壤环境中的 SCC 机制与阴极极化电位有关, 外加阴极极化电位高于 -900 mV 时, SCC 机制为阳极溶解和氢脆混合控制; 外加阴极极化电位低于 -900 mV 时, SCC 机制为氢脆控制。

(2) 阴极极化电位对 X80 管线钢的应力腐蚀开裂敏感性有显著影响。随着外加电位负向增加, 慢拉伸试样的断面收缩率、延伸率和断裂时间降低, SCC 敏感性增加。与母材相比, 焊接接头 SCC 更敏感。

参考文献:

- [1] WENK R L. Field investigation of stress corrosion cracking// Fifth Symposium on Line Pipe Research[C]. Falls Church:

- Pipeline Research Council International, 1974: No. L30174e.
- [2] BEAVERS John A. On the mechanism of stress corrosion cracking of natural gas pipeline//Eighth Symposium on Line Pipe Research[C]. Falls Church: Pipeline Research Council International, 1993: No. 51680e.
- [3] National Energy Board. Stress corrosion cracking on Canadian oil and gas pipelines, Report of the inquiry MH-2-95[R]. Calgary: National Energy Board, 1996.
- [4] PARKINS R N. Environment sensitive cracking of high-pressure pipelines in contact with carbon dioxide-containing solution, AGA NG-18 report 205[R]. Washington D C: American Gas Association, 1992.
- [5] Canadian Energy Pipeline Association. Submission to the national energy board, Proceeding MH-2-95 Vol. 2 Appendix D: 8-9[Z]. Calgary: Canadian Energy Pipeline Association, 1996.
- [6] PARKINS R N. Overview of intergranular stress corrosion cracking research activities, AGA PRCI Report PR-232-9401 [R]. Washington DC: American Gas Association, 1994.
- [7] 郭浩, 李光福, 蔡珣, 等. X70 管线钢在不同温度近中性 pH 溶液中的应力腐蚀破裂行为[J]. 金属学报, 2004, 40(3): 967-971.
- [8] GU B, YU W Z, LUO J L, et al. Transgranular stress corrosion cracking of X-80 and X-52 pipe line steels in dilute aqueous solution with near-neutral pH[J]. Corrosion, 1999, 55(3): 312-319.
- [9] 方丙炎, 王俭秋, 朱自勇. 埋地管道在近中性 pH 和高 pH 环境中的应力腐蚀开裂[J]. 金属学报, 2001, 37(5): 453-458.
- [10] 陈旭, 吴明, 何川, 等. 外加电位对 X80 钢及其焊缝在库勒土壤模拟溶液中 SCC 行为的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(8): 951-958.
- [11] 刘智勇, 王长朋, 杜翠薇, 等. 外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为影响[J]. 金属学报, 2011, 47(11): 1434-1439.
- [12] 王炳英, 霍立兴, 王东坡, 等. X80 管线钢在近中性 pH 溶液中的应力腐蚀开裂[J]. 天津大学学报, 2007, 40(6): 757-760.
- [13] 郑义征, 李辉, 胡楠楠, 等. 外加阴极电位对 X100 管线钢近中性 pH 值应力腐蚀开裂行为的影响[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2013, 45(4): 186-191.
- (收稿日期: 2014-08-22; 修回日期: 2014-08-30; 编辑: 关中原)



基金项目: 中国石油天然气集团公司应用基础研究项目“高强度管道失效控制的应用基础研究”, 2011B-3308。

作者简介: 赵新伟, 教授级高工, 1969 年生, 2004 年博士毕业于西安交通大学材料科学与工程专业, 现主要从事油气输送管和管道完整性技术的研究工作。

ZHAO Xinwei, Ph.D, professorate senior engineer, born in 1969, graduated from Xi'an Jiaotong University, materials science and engineering, in 2004, engaged in the research of oil/gas pipeline and pipeline integrity technology.

Tel: 029-81887566, Email: zhaoxinwei001@cnpc.com.cn

·行业动态·

中缅管道向国内供气超 30 亿立方米

西南管道公司生产调度室统计显示,截至 11 月 11 日 8 时,中缅天然气管道正式投产以来,累计向国内输送天然气超过 30 亿立方米,达到 30.03 亿立方米。

中缅天然气管道起自缅甸西海岸皎漂,从云南瑞丽进入我国,终点为广西贵港,全长 1 726.8 公里,是目前全球公认的运行管理难度和安全风险最大的输气管道。2013 年 7 月 31 日,来自境外的天然气正式通过云南瑞丽站,8 月 3 日云南瑞丽至禄丰段正式通气投产,10 月 20 日中缅天然气管道干线正式全线投产,10 月 25 日中缅天然气管道通过中卫至贵阳管线与西气东输二线联网,并向川渝地区正式供气。

中缅输气管道国内段共有 8 条支线。2013 年 11 月 4 日,玉溪支线投产成功,玉溪市成为第一个用上中缅管道天然气的城市。同年 11 月 9 日,昆明支线分输投产成功,昆明成为第一个享用中缅管道天然气的省会城市。今年 5 月 17 日,贵州都匀支线投产成功。7 月 6 日,广西钦州支线正式投产。

据悉,今年年初以来,西南管道公司先后组织完成对云南保山市、曲靖市、芒市和贵州贵阳市的天然气分输工作。目前,来自缅甸的天然气已覆盖云南、贵州、广西、重庆、四川的 20 多个地市,管道沿线越来越多用户用上来自缅甸的“福气”。

(摘自:中国石油信息资源网, http://info.cnpc/xxzy/yqcykjdt/kjdt_list.shtml)